5062

Untersuchungen

über die

Beeinflussung des Wassergehalts von Sulfaten

durch

in der Mutterlauge gelöste fremde Salze.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Grossherzogl. Hess. Ludwigs-Universität Giessen

vorgelegt von

Eugen Bachfeld

aus Frankfurt a. M.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Druck von Reinhold Baist in Frankfurt a. M.

Diss. Giessen 1897

Einleitung.

Es ist schon lange bekannt und die bisher angestellten Untersuchungen haben stets ergeben, dass wasserhaltige Verbindungen, die verschiedene Mengen Krystallwasser binden können, bei Temperaturerhöhung aus ihren Lösungen im allgemeinen mit geringerem Wassergehalte auskrystallisieren.

So krystallisiert aus einer wässrigen Lösung von $Zn\,SO_4 + 7$ aqua bei 30^0 C nach Mitcherlich[1]) resp. bei $50—55^0$ C nach Marignac[2]) ein $Zn\,SO_4 + 6$ aqua aus.

Wird die wässrige Lösung von $Zn\,SO_4 + 7\,H_2O$ bei $40—50^0$ C abgedampft, so bildet sich nach Schindler[3]) ein $Zn\,SO_4 + 5\,H_2O$; dasselbe tritt nach Pierre[4]) ein, wenn man die Lösung langsam auf 35^0 C abgekühlt hat.

Nach Graham[5]) scheidet sich aus der kochend gesättigten Lösung von $Zn\,SO_4 + 7\,H_2O$ in Wasser beim Erkalten ein $Zn\,SO_4 + H_2O$ aus.

Nach Haidinger[6]) bilden sich beim Krystallisierenlassen einer wässrigen $Mg\,SO_4 + 7\,H_2O$ Lösung in der Wärme Krystalle von $Mg\,SO_4 + 6\,H_2O$.

Ebenso ist bekannt, dass $Na_2\,SO_4 + 10\,H_2O$ aus seiner gesättigten Lösung bei $33—40^0$ C ein wasserfreies Salz $Na_2\,SO_4$ abscheidet.

Aus einer $Mn\,SO_4$ Lösung scheidet sich nach Graham[7]) un-

---

[1]) P. A. 8. 427.
[2]) Schw. 60. 337.
[3]) M. f. Ph. 31. 181.
[4]) A. de ch. et de ph. (3) 16. 242.
[5]) A. of Ph. 26. 364.
[6]) P. A. 6. 191.
[7]) Phil. Mag. 6. 420.

terhalb der Kochhitze, resp. nach Regnault[8]) beim Krystallisierenlassen der Lösung bei 20—30° C resp. nach Marignac bei 30° bis 40° C ein $MnSO_4 + 3H_2O$ neben $MnSo_4 + 4H_2O$ aus.

Aus einer $MnSO_4 + 5H_2O$ Lösung scheidet sich nach Graham[7]) bei 194—210° C resp. nach Petterson[9]) bei 150° C resp. nach Thorpe bei 100° C resp. nach Kühn[10]) beim raschen Eindampfen einer Lösung von $MnSO_4 + 5H_2O$ ein $MnSO_4 + H_2O$ als rötlichgelbes Pulver aus.

Erhitzt man eine $CuSO_4 + 5H_2O$ Lösung in Wasser auf 108—110° C, so bilden sich nach Magnier de la Source[11]) Krystalle von $CuSO_4 + 3H_2O$.

Aus Lösungen von $NiSO_4 + 7H_2O$ erhält man bei 50—70° C ein $NiSO_4 + 6H_2O$ als monoklines Salz, während es sich nach Philips und Cooper[12]) resp. Mitscherlich[13]) resp. Marignac[14]) durch Einwirkung des Sonnenlichts oder bei 20—30° C als tetragonales Salz von $NiSO_4 + 6H_2O$ abscheidet.

Ebenso erhält man nach Marignac aus Lösungen des $CoSO_4 + 7H_2O$ bei 40—50° C ein $CoSO_4 + 6H_2O$.

Rose[15]) giebt an, aus heissen $3CdSO_4 + 8H_2O$ Lösungen ein Salz $2CdSO_4 + 5H_2O$ erhalten zu haben, doch wird die Bildung dieses Salzes in neuester Zeit von Retgers[16]) sowie von Mylius und Funk[17]) angezweifelt.

Ferner sind es auch Säuren, die wasserentziehend auf wasserhaltige Verbindungen einwirken können.

Lassen wir eine etwas H_2SO_4 enthaltende wässrige Lösung von $ZnSO_4 + 7H_2O$ bei 0° C längere Zeit stehen, so bilden sich, wie Anthon[18]) und Kane[19]) beobachtet haben, Krystalle von $ZnSO_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$.

Wird eine mit H_2SO_4 versetzte Lösung des $ZnSO_4 + 7$ aqua

---

[8]) A. ch. 76. 260.
[9]) Nova acta. R. soc. Upsala 1879.
[10]) Schw. 61. 239.
[11]) C. r. 83. 899.
[12]) P. A. 6. 194. — [13]) P. A. 12. 146.
[14]) Recherches sur les fermes cryst. Genf. 1855. Seite 42.
[15]) P. A. 85. 305.
[16]) Z. f. ph. Ch. 16. 591. Anm. 2.
[17]) B. 30. 824.
[18]) J. pr. Ch. 10. 352. J. 1839. — [19]) A. de ch. et de ph. (2) 72. 367.

nahe bei 100° C abgedampft, so bildet sich auf derselben nach Schindler [3]) eine mit wasserhellen Krystallen von $ZnSO_4 + 2$ aqua besetzte Salzrinde.

Nach Philips [12]) bilden sich aus Lösungen von $NiSO_4 + 7H_2O$, welche 50% H_2SO_4 resp. HCl enthalten, Krystalle von $NiSO_4 + 6H_2O$.

Nach Etard [20]) scheidet sich aus $NiSO_4 + 7$ aqua resp. $NiSO_4 + 6H_2O$ durch Zusatz von H_2SO_4 bei 200° C ein $NiSO_4 + 2H_2O$ aus.

Derselbe Verfasser erhielt durch Kochen der Hydrate mit H_2SO_4 ein $NiSO_4 + 1H_2O$.

Giessen wir eine Lösung von $CoSO_4 + 7H_2O$ in H_2SO_4, so bilden sich nach Fröhde [21]) Krystalle von $CoSO_4 + 4H_2O$; setzen wir zu dieser Flüssigkeit H_2SO_4 und kochen bis zum Auftreten weisser H_2SO_4 Dämpfe, so erhalten wir nach demselben Verfasser ein $CoSO_4 + H_2O$.

Kühn [22]) hat eine $CdSO_4$ Lösung mit überschüssiger H_2SO_4 behandelt resp. H_2SO_4 einer siedend gesättigten Lösung von $CdSO_4$ zugesetzt und dadurch ein $CdSO_4 + H_2O$ erhalten.

Dass die obigen Verfasser bei ihren Untersuchungen eine so starke Entwässerung erhielten, ist daraus zu erklären, dass die Säuren nicht allein durch Erhöhung des osmotischen Druckes wirksam in Bezug auf die Entwässerung der wasserhaltigen Sulfate sind,*) sondern auch dadurch, dass der Siedepunkt der mit Säuren versetzten Lösungen steigt und daher noch die durch Temperaturerhöhung zu erreichende Entwässerung in Betracht kommt.

Auch sind noch Beispiele bekannt, in denen Alkohol entwässernd auf die wasserhaltigen Verbindungen einwirkt.

So liefert nach Kühn [23]) das fein gepulverte 7fach gewässerte $ZnSO_4$ mit Alkohol (Spez. Gew. 0,856) versetzt einen gleichförmigen Brei, der dann zu einer harten krystallinischen Masse von fettglänzendem Bruche gesteht und aus $ZnSO_4 + 5H_2O$ besteht.

---

[20]) C. r. 87. 602.
[21]) J. 1866. 244.
[22]) A. P. (2) 50. 286. J. 1847/8. 436.
*) Vergl. Brauns, Chem. Mineralogie 1896. 145.
[23]) Schw. J. 60. 307.

Nach demselben Verfasser bildet eine konzentrierte Lösung von $ZnSO_4$ in der Siedehitze mit H_2SO_4 versetzt, ein Krystallpulver von der Zusammensetzung $ZnSO_4 + 2H_2O$, welches sich, mit Alkohol versetzt, in 5fach gewässertes Salz umwandelt.

Ebenso erhielt derselbe beim Kochen des Pulvers von 7fach gewässertem $ZnSO_4$ mit Alkohol einen rauhen Sand von 2fach gewässertem $ZnSO_4$ Salze.

Brandes[24]) erhielt beim Kochen einer Mangansulfatlösung mit absolutem Alkohol ein $MnSO_4 + 2H_2O$.

Ausser diesen erwähnten Faktoren vermögen auch noch Salzlösungen eine wasserhaltige Verbindung wasserärmer auskrystallisieren zu lassen.

Aus einer rein wässrigen Lösung von Na_2SO_4 krystallisiert bei gewöhnlicher Temperatur ein $Na_2SO_4 + 10$ aqua aus, während sich aus NaCl haltiger Lösung nach Retgers[25]) bei gewöhnlicher Temperatur Na_2SO_4 wasserfrei abscheidet.

Aus einer rein wässrigen Lösung von $CaSO_4$ krystallisiert ein $CaSO_4 + 2$ aqua aus, während aus einer gesättigten Lösung von NaCl oder KCl oder besser noch von beiden Salzen nach Brauns[26]) wasserfreies $CaSO_4$ auskrystallisiert.

Rose[27]) hatte schon früher beobachtet, dass $CaSO_4 + 2H_2O$ Lösung durch längere Berührung mit einer konzentrierten NaCl Lösung und bei erhöhter Temperatur als wasserfreies $CaSO_4$ auskrystallisiert.

Spring und Lucion[28]) haben bei ihren an Kupferoxydhydrat angestellten Untersuchungen gefunden, dass die Salzlösungen wasserentziehend wirken und sogar eine vollständige Wasserabspaltung herbeiführen können, dass sie also wie eine Temperaturerhöhung wirken.

Genaueres über die Vorgänge, die sich bei der Entwässerung der wasserhaltigen Verbindungen abspielen, ist bisher nicht veröffentlicht worden, ausgenommen eine von Brauns[29]) angeführte Erklärung.

---

[24]) P. A. 20. 556.
[25]) N. J. für Min. 1891. I. 276.
[26]) N. J. für Min. 1894. II. 259.
[27]) Monatsber. der kgl. Academie der Wissensch., Berlin, 17. Juli 1871.
[29]) Z. für anorgan. Chemie 2. 195—220. 1892.
[29]) Brauns, chem. Mineralogie. 1896. 145.

Derselbe schreibt:

„Der Vorgang bei der Auflösung eines Salzes in Wasser ist bis zu einem gewissen Grade mit dem Verdampfen einer Flüssigkeit (oder eines festen Körpers) in einem geschlossenen Raume zu vergleichen. Wie sich zwischen der Flüssigkeit und ihrem Dampfe für jede Temperatur schliesslich ein Gleichgewichtszustand einstellt, bei dem der Dampfdruck über der Flüssigkeit gleich ist der Dampftension in der Flüssigkeit, so tritt auch bei der Auflösung eines Salzes in Wasser ein Gleichgewichtszustand ein, bei dem der osmotische Druck oder der Dampfdruck in der Lösung für eine bestimmte Temperatur einen bestimmten Grad erreicht und der Lösungstension des Salzes das Gleichgewicht hält, die Lösung ist für diese Temperatur und für das Salz, mit dem sie in dauernder Berührung ist, gesättigt. Sinkt jetzt die Temperatur, so wird der Dampfdruck abnehmen, ein Teil des Dampfes wird kondensiert und kehrt wieder zu der Flüssigkeit zurück und ebenso treten die Jonen des gelösten Salzes wieder zu Molekülen zusammen und festes Salz scheidet sich aus, solange, bis für die niedere Temperatur wieder ein Gleichgewichtszustand zwischen dem festen Salze und der Lösung eingetreten ist. Enthält die Lösung nur Jonen oder Moleküle eines einzigen Salzes, so hängt ein etwaiger Wassergehalt der sich ausscheidenden Krystalle im wesentlichen nur von der Temperatur, also von dem Dampfdruck in der Lösung ab und ein Salz, das bei niederer Temperatur mit einem gewissen Gehalte an Krystallwasser krystallisiert, scheidet sich von einem höheren Temperaturgrade ab mit einem geringeren Wassergehalt oder auch wasserfrei aus, wie dies für viele Verbindungen schon seit lange bekannt ist. Der Dampfdruck in einer Lösung oder der osmotische Druck hängt, wenn die Lösung nur mit einem Salze in Berührung ist, von der Zahl der in Lösung befindlichen Jonen oder Moleküle und diese von der Temperatur ab; bei gleicher Temperatur stellt sich daher immer, wenn im übrigen die Bedingungen unverändert bleiben, der gleiche osmotische Druck in den Lösungen eines Salzes ein. Dagegen wird die Zahl der Moleküle und Jonen und damit der osmotische Druck, auch bei gleicher Temperatur, ein anderer, wenn die Lösung nicht ein, sondern

mehrere Salze gelöst enthält. Haben diese Salze mit der ersteren kein Jon gemeinschaftlich, wie $CaSO_4$ und die Chloride, so nimmt die Löslichkeit des ersteren zu und die Zahl der Jonen wird grösser und damit der osmotische Druck in der Lösung stärker. In unserem speziellen Falle wird durch den Zutritt der Chloride die Zahl der Jonen besonders gross, da die Chloride in der Lösung fast vollständig dissoziirt sind. Die Lösungsgenossen wirken demnach in demselben Sinne, wie eine Temperaturerhöhung und bewirken wie diese eine Verstärkung des osmotischen Druckes und befördern damit, wenn sie in genügender Menge vorhanden sind, auch bei niederer Temperatur die Abscheidung von wasserärmerer Substanz.“ –

In der vorliegenden Arbeit wurden Lösungen von wasserhaltigen Sulfaten in Wasser behufs Entwässerung mit Salzlösungen zusammengebracht. Die Sulfate hatte ich genommen, da sie eine lange Reihe gut krystallisierender Substanzen bilden und von denselben auch eine zuverlässige Wasserbestimmung ausgeführt werden kann. Die Bedingungen, unter denen die Entwässerung vor sich geht, stellte ich sowohl bei niederer als auch höherer Temperatur, wobei allerdings nicht über Wasserbadtemperatur gegangen wurde, fest. Ebenso wie mit mässiger Wärme, arbeitete ich auch mit geringer entwässernden Salzen, um eventuell den in der Natur vorliegenden Verhältnissen möglichst nahezukommen. Es wurde von Salzlösungen die Chloride und Nitrate angewendet und es erwiesen sich dabei am geeignetsten die Chloride und Nitrate desjenigen Elements, dessen wasserhaltiges Sulfat entwässert werden sollte, da im anderen Falle chemische Umsetzungen stattfanden.

Einige derselben, die im Verlaufe der Arbeit gefunden wurden, mögen hier angegeben sein:

Versetzen wir eine wässerige Lösung von $ZnSO_4 + 7\,H_2O$ mit Na Cl Lösung, so bilden sich 2 Umsetzungen, von denen die eine im Sinne der Gleichung I, die andere im Sinne der Gleichung II verläuft.

$$\text{I.}\quad ZnSO_4 + 2\,NaCl = Na_2SO_4 + ZnCl_2.$$

$$\text{II.}\quad 2\,ZnSO_4 + 2\,NaCl = ZnNa_2(SO_4)_2 + ZnCl_2$$

Eine $MgSO_4 + 7$ aqua Lösung in Wasser mit carnallithaltiger

Na Cl Lösung zusammengebracht und auf dem sich abkühlenden Wasserbade verdunsten lassen, ergiebt, neben Krystallen von Na Cl, Krystalle des Doppelsalzes $K_2 Mg (SO_4)_2 + 6 H_2O$, welch' letzteres sich nach der Gleichung

$$2 KCl + 2 Mg SO_4 = Mg Cl_2 + K_2 Mg (SO_4)_2$$

bei der Umsetzung in der Wärme gebildet hat.

Setzen wir zu einer $Mn SO_4$ Lösung in Wasser eine Na Cl Lösung, so bildet sich Umsetzung, im Sinne der Gleichung:

$$Mn SO_4 + 2 Na Cl = Mn Cl_2 + Na_2 SO_4.$$

Betreffs der erhaltenen Resultate sei bemerkt, dass die Entwässerung im allgemeinen nicht so weit ging, wie man wohl hätte annehmen und erwarten können.

Die Versuchsbedingungen wurden so gewählt, dass nach kurzer Zeit, längstens nach 1—2 Tagen Krystallabscheidung eintrat; doch sind Andeutungen vorhanden, dass unter Bedingungen, bei denen die Krystallabscheidung erst nach längerer Zeit eintritt, die Entwässerung weitergeht.

Es mag darum manchmal an der kurzen Dauer der Einwirkung der Salzlösungen auf die Sulfatlösungen gelegen haben, dass die entwässernde Wirkung eine geringfügige war.

Experimenteller Teil.

Zinksulfat.

Hydrate desselben:	Wassergehalt in Prozenten:
$Zn SO_4 + 7 H_2O$	43,90 %
$Zn SO_4 + 6 H_2O$	40,15 %
$Zn SO_4 + 5 H_2O$	35,85 %
$Zn SO_4 + 4 H_2O$	31,00 %
$Zn SO_4 + 2 H_2O$	18,26 %

1. Zinksulfatlösung und Natriumchloridlösung.

In einer Na Cl Lösung, welche 28,8 gr Na Cl auf 100 gr H_2O enthielt, löste ich unter schwachem Erwärmen 50 gr Zn SO_4 + 7 aqua. Alsdann liess ich dieselbe sich langsam auf Zimmertemperatur (12—20° C) abkühlen. Es bildeten sich während dieser Zeit (ca. 10—12 Stunden) grosse spiessige Krystalle und kleine körnige Krystalle. Die Analyse der grossen Krystalle ergab $Na_2 SO_4$, während die der kleineren Krystalle $Zn Na_2 (SO_4)_2$ entsprach.

Durch Herausnehmen der spiessigen Krystalle und Lösen der kleineren Krystalle in der Mutterlauge unter schwachem Erwärmen und Abkühlenlassen der Lösung auf Zimmertemperatur wurden nur die kleineren körnigen Krystalle erhalten, deren qualitative Analyse wiederum dem $Zn Na_2 (SO_4)_2$ entsprach.

Bei einer ausgeführten Wasserbestimmung verloren die Krystalle auf 272° C erhitzt 19,2 % H_2O, welcher Wassergehalt dem theoretisch berechneten von $Zn Na_2 (SO_4)_2 + 4 H_2O$ entspricht, welches Salz ich nach der qualitativen Analyse annehmen musste. Es ist somit durch Zusatz von Na Cl keine Entwässerung zu erreichen, da chemische Umsetzung eintritt und zwar nach folgender Gleichung:

$$2 Na Cl + Zn SO_4 = Zn Cl_2 + Na_2 SO_4.$$

Ausserdem bildet sich sekundär das Doppelsalz $Zn Na_2 (SO_4)_2 + 4 H_2O$ nach den Gleichungen:

$$2 Zn SO_4 + 2 Na Cl = Zn Na_2 (SO_4)_2 + Zn Cl_2$$

$$Na_2 SO_4 + Zn SO_4 = Zn Na_2 (SO_4)^2.$$ *)

---

2. $Zn SO_4$ Lösung und $Mg Cl_2$ Lösung.

In einer $Mg Cl_2$ Lösung, welche 25 gr $Mg Cl_2 + 6 H_2O$ auf 25 gr H_2O enthielt, wurden 25 gr $Zn SO_4 + 7 H_2O$ gelöst, unter schwachem Erwärmen. Alsdann schieden sich bei der Abkühlung der Lösung auf Zimmertemperatur nach einigen Stunden Krystalle ab, die bei der qualitativen Bestimmung Zn, Mg, SO_4'', Cl' ergaben.

*) Karsten. Bericht der Academie Berlin 1841. Buchholz, J. 1866. 222.

Es hat sich vermutlich chemische Umsetzung eingestellt:

$$Zn\,SO_4 + Mg\,Cl_2 = Zn\,Cl_2 + Mg\,SO_4$$

und ist demnach auf diesem Wege auch keine Entwässerung des $Zn\,SO_4 + 7\,H_2O$ ohne verwickelte Verhältnisse zu erlangen.

---

3) $Zn\,SO_4$ Lösung und $Zn\,Cl_2$ Lösung.

a) Krystallisation in freier Luft. Temperatur stets unter 0^0 C.

1. Eine $Zn\,Cl_2$ Lösung, enthaltend 50 gr $Zn\,Cl_2$ auf 150 gr H_2O, erwärmte ich auf 40—50^0 C und löste bei dieser Temperatur darin 100 gr $Zn\,SO_4 + 7\,H_2O$ auf.

Aus der in freier Luft sich abkühlenden Lösung schieden sich im Verlaufe von 15 Stunden längliche nadelförmige klare Krystalle ab. Sie entsprachen in ihrem Aeussern dem $Zn\,SO_4 + 7\,H_2O$, und erhitzte ich dieselbe, um den Wassergehalt zu ermitteln, auf 105^0 C ca. 10 Stunden. Sie verloren 36,09 % H_2O.

Nach einer gleichzeitig von reinem $Zn\,SO_4 + 7\,H_2O$ gemachten Wasserbestimmung verliert derselbe bis 105^0 C = 36,49 % H_2O.

Es ist demnach obiges Salz als $Zn\,SO_4 + 7\,H_2O$ anzunehmen.

---

2. Eine $Zn\,Cl_2$ Lösung, enthaltend 25 gr $Zn\,Cl_2$ auf 50 gr H_2O, erwärmte ich ebenfalls auf 40—50^0 C und löste bei dieser Temperatur darin 30 gr $Zn\,SO_4 + 7$ aqua.

Unter den gleichen Bedingungen, wie bei 1) angegeben, sich abkühlen gelassen, schied die Lösung längliche nadelförmige klare Krystalle, dem $Zn\,SO_4 + 7\,H_2O$ in ihrem Aeussern entsprechend, ab.

Eine von denselben ausgeführte Wasserbestimmung ergab bis 105^0 C einen Wassergehalt von 36,05 % und muss ich auch dieses Salz, aus bei 1) angeführten Gründen, als $Zn\,SO_4 + 7\,H_2O$ annehmen.

Es ist mit diesen beiden Versuchen bewiesen, dass bei Temperaturen, stets unter 0^0 C, obiger Gehalt an $Zn\,Cl_2$ eine entwässernde Wirkung auf $Zn\,SO_4 + 7\,H_2O$ nicht ausübt.

b) Krystallisationen bei Zimmertemperatur.
Temperatur = 15° C.

1. Eine $ZnCl_2$ Lösung, welche 25 gr $ZnCl_2$ in 50 gr H_2O enthielt, versetzte ich unter schwachem Erwärmen mit 20 gr $ZnSO_4 + 7$ aqua.

Alsdann liess ich die Lösung sich langsam auf Zimmertemperatur abkühlen. Es schieden sich aus derselben während dieser Zeit trübe Nadeln ab.

Um den Wassergehalt zu ermitteln, erhitzte ich dieselben ca. 10 Stunden auf 105° C, alsdann ca. 10 Stunden auf 300° C und dann bis zu konstantem Gewichte auf schwache Rotglut.

Sie verloren hierbei 41,25 % H_2O, entsprechen demnach also einem $ZnSO_4 + 6\,H_2O$.

---

2. Eine $ZnCl_2$ Lösung, welche 25 gr $ZnCl_2$ in 25 gr H_2O enthielt, erwärmte ich auf 30—40° C und löste bei dieser Temperatur darin 15 gr $ZnSO_4 + 7$ aqua auf.

Die auf Zimmertemperatur sich langsam abkühlende Lösung lieferte nach einigen Stunden nadelförmige Krystalle, die bei der Wasserbestimmung 39,45 % H_2O verloren. Dieselben entsprachen also ebenfalls einem $ZnSO_4 + 6\,H_2O$.

---

3. In einer auf 30—40° C erwärmten $ZnCl_2$ Lösung, die 25 gr $ZnCl_2$ und 75 gr H_2O enthielt, löste ich 100 gr $ZnSO_4 +$ 7 aqua.

Die sich langsam auf Zimmertemperatur abkühlende Lösung schied nach einigen Stunden klare nadelförmige Krystalle von $ZnSO_4 + 7\,H_2O$ ab.

Es zeigte sich nach diesen Versuchen eine geringe entwässernde Wirkung des Chlorzinks auf $ZnSO_4 + 7\,H_2O$, doch tritt dieselbe nur ein, wenn die Gewichtsmenge des $ZnCl_2$ eine grössere als die des $ZnSO_4 + 7\,H_2O$ ist.

---

c) Krystallisationen im Thermostaten.
Temperatur = 40° C.

1. In einer $ZnCl_2$ Lösung, enthaltend 25 gr $ZnCl_2$ auf 50 gr H_2O, löste ich bei 60—80° C 90 gr $ZnSO_4 + 7\,H_2O$ auf.

Die Lösung wurde in dem Thermostaten, welcher auf 40° C erwärmt und bei dieser Temperatur tagsüber erhalten wurde, zur Krystallisation gebracht.

Nach einigen Stunden schieden sich trübe nadelförmige Krystalle ab, die bei der Wasserbestimmung 40,41 % H_2O verloren.

Dieselben entsprechen demnach $ZnSO_4 + 6\,H_2O$.

2. In einer $ZnCl_2$ Lösung, enthaltend 25 gr $ZnCl_2$ auf 50 gr H_2O, löste ich bei 60—80° C 30 gr $ZnSO_4 + 7\,H_2O$ auf.

Die Lösung brachte ich unter den bei 1) angegebenen Bedingungen zur Krystallisation.

Nach einigen Stunden bildeten sich trübe nadelförmige Krystalle, die bei der Wasserbestimmung 40,5 % H_2O verloren.

Sie entsprechen ebenfalls einem $ZnSO_4 + 6\,H_2O$.

---

3. In einer $ZnCl_2$ Lösung, enthaltend 25 gr $ZnCl_2$ auf 25 gr H_2O, löste ich bei 60—80° C 25 gr $ZnSO_4 + 7\,H_2O$ auf.

Die Lösung schied nach einigen Stunden, unter bei 1) angegebenen Verhältnissen, Krystalle ab, die bei der Wasserbestimmung 41,85 % H_2O verloren.

Dieselben entsprechen also einem $ZnSO_4 + 6\,H_2O$.

---

4. In einer $ZnCl_2$ Lösung, enthaltend 30 gr $ZnCl_2$ auf 25 gr H_2O, löste ich bei 60—80° C 20 gr $ZnSO_4 + 7\,H_2O$.

Unter bei 1) angegebenen Bedingungen zur Krystallisation gebracht, schied die Lösung nach einigen Stunden körnige trübe Krystalle ab.

Dieselben verloren bei der Wasserbestimmung 35,12 % H_2O und entsprechen demnach dem $ZnSO_4 + 5\,H_2O$.

---

5. In einer $ZnCl_2$ Lösung, enthaltend 30 gr $ZnCl_2$ auf 25 gr H_2O, löste ich bei 60—80° C 20 gr $ZnSO_4 + 7$ aqua auf.

Unter bei 1) angegebenen Bedingungen zur Krystallisation gebracht, schied die Lösung nach einigen Stunden ein dem unter 4) erhaltenen $ZnSO_4 + 5\,H_2O$ entsprechendes Salz ab.

Es ergiebt sich nach diesen Versuchen, je nachdem die Gewichtsmengen des $ZnCl_2$ geringer oder grösser wie die des $ZnSO_4 + 7\,H_2O$ sind, Bildung von $ZnSO_4 + 6\,H_2O$ resp. $ZnSO_4 + 5\,H_2O$.

---

4. Zinksulfatlösung und Zinknitratlösung.

a) Krystallisation bei Zimmertemperatur ca. 20° C.

1. Einer Lösung von 100 gr $ZnSO_4 + 7\,H_2O$ in etwa 100 gr H_2O werden unter schwachem Erwärmen 100 gr $Zn(NO_3)_2 + 6\,H_2O$ zugefügt.

Die langsam auf Zimmertemperatur sich abkühlende Lösung schied trübe nadelförmige Krystalle ab.

Bei der Wasserbestimmung verloren dieselben 44,36 % H_2O und entsprechen demnach dem $ZnSO_4 + 7\,H_2O$.

---

2. Eine konzentrirte Lösung von 50 gr $ZnSO_4 + 7\,H_2O$ in 30 gr H_2O unter Erwärmen mit 50 gr $Zn(NO_3)_2 + 6\,H_2O$ versetzt, ergab, unter den gleichen Bedingungen zur Krystallisation gebracht, ebenfalls trübe nadelförmige Krystalle. Da an denselben $Zn(NO_3)_2$ Lauge anhing und Waschen unstatthaft, so konnte von diesen Krystallen keine Wasserbestimmung ausgeführt werden, doch möge immerhin der Versuch erwähnt sein.

---

b) Krystallisationen im Thermostaten.

Temperatur = 60° C.

In einer $ZnSO_4$ Lösung, aus 50 gr $ZnSO_4 + 7$ aqua in 50 gr H_2O bestehend, löste ich 50 gr $Zn(NO_3)_2 + 6\,H_2O$ bei 80° C.

Die Lösung wurde alsdann etwas eingedampft und bei 60° C im Thermostaten krystallisieren lassen. Nach einigen Stunden schieden sich ein weisses Pulver, sowie trübe tafelig ausgebildete Krystalle ab.

Nach sorgfältiger Trennung der beiden Produkte bestimmte ich den Wassergehalt der Krystalle. Derselbe betrug 30,45 % H_2O, entsprechend dem $ZnSO_4 + 4\,H_2O$.

Bei der Wassergehaltsbestimmung des Pulvers verlor dasselbe

20,15 % H_2O und würde demnach einem $ZnSO_4 + 2\,H_2O$ entsprechen. Doch lässt sich nicht sicher behaupten, dass ein $ZnSO_4 + 2\,H_2O$ vorliegt, da das Pulver nicht erkennen lässt, ob es einheitlich, oder ein Gemisch wasserarmer und wasserreicher Substanz ist, wenn es auch dem ganzen Aussehen nach wahrscheinlich ist, dass das von Kühn*) dargestellte $ZnSO_4 + 2\,H_2O$ vorliegt.

Es zeigt sich hiernach, dass bei Zimmertemperatur $Zn(NO_3)_2$ Lösungen nicht entwässernd wirken, dagegen bei gleichen Gewichtsverhältnissen bei höherer Temperatur ein $ZnSO_4 + 4\,H_2O$ sowie $ZnSO_4 + 2\,H_2O$ entsteht.

5. **Zinksulfatlösung für sich im Thermostaten bei 50—40° C.**

65 gr $ZnSO_4 + 7\,H_2O$ löste ich in 10 gr H_2O bei Kochhitze und liess alsdann die Lösung in dem Thermostaten bei 50—40° C krystallisieren.

Im Verlaufe von 10 Stunden hatte sich ein krystallinisches Pulver abgeschieden. Der Wassergehalt desselben betrug nach der Wasserbestimmung 42,9 % H_2O. Es entspricht demnach in der Hauptsache einem $ZnSO_4 + 7\,H_2O$, dem etwas entwässerte Substanz beigemengt ist.

Magnesiumsulfat.

Hydrate desselben:	Wassergehalt in Prozenten:
$MgSO_4 + 7\,H_2O$	51,15 %
$MgSO_4 + 6\,H_2O$	47,30 %
$MgSO_4 + 5\,H_2O$	42,80 %
$MgSO_4 + 4\,H_2O$	37,45 %

1. **$MgSO_4$ Lösung und Natriumchloridlösung.**

a) Krystallisationen bei Zimmertemperatur = 20° C.

In einer Na Cl Lösung, enthaltend 12 gr Na Cl auf 65 gr H_2O löste ich unter Erwärmen 70 gr $MgSO_4 + 7\,H_2O$ auf.

*) Schw. 60. 307.

Die Lösung blieb alsdann bei Zimmertemperatur der freien Verdunstung überlassen und schied nach 1 bis 2 Tagen durchsichtige nadelförmige Krystalle ab.

Eine an denselben in der Weise ausgeführte Wasserbestimmung, dass die Krystalle ca. 10 Stunden auf 105° C, alsdann bis zu konstantem Gewicht auf 250° C erhitzt wurden, ergab einen Wassergehalt von 45,8 % H_2O.

Die Krystalle entsprechen demnach einem $Mg\,SO_4 + 6\,H_2O$.

---

b) Krystallisationen im Thermostaten.

Temperatur = 40—20° C.

1. In einer Na Cl Lösung, enthaltend 12 gr Na Cl auf 65 gr H_2O, löste ich unter Erwärmen 105 gr $Mg\,SO_4 + 7\,H_2O$ auf.

Die Lösung wurde alsdann ca. 10 Stunden im Thermostaten stehen gelassen. Während dieser Zeit ging die Temperatur desselben von 40° C auf 20° C herunter und die Lösung schied klare nadelförmige Krystalle aus.

Eine von diesen ausgeführte Wassergehaltsbestimmung ergab 42,9 % H_2O und entsprechen dieselben demnach einem $Mg\,SO_4 + 5\,H_2O$.

Die restirende Mutterlauge behandelte ich auf gleiche Weise und die hierbei erhaltenen nadelförmigen Krystalle verloren bei der Wasserbestimmung 45,93 % H_2O; sie entsprechen also einem $Mg\,SO_4 + 6\,H_2O$.

---

2. Ein auf dieselbe Weise ausgeführter Controllversuch ergab nur das eine Salz mit $6\,H_2O$.

Es tritt also durch Na Cl Lösung eine schwache Entwässerung ein.

Dagegen ist Bildung eines Doppelsalzes resp. eines $Na_2\,SO_4$ (chem. Umsetzung) nicht angetroffen worden. Trotzdem die Mutterlauge auf dem Wasserbade zur Krystallisation gebracht wurde, entstand nur das $Mg\,SO_4$ Salz.

---

2. $MgSO_4$ Lösung und $MgCl_2$ Lösung.

a) Krystallisationen bei Zimmertemperatur.

T. = 20° C.

In einer $MgCl_2$ Lösung, welche auf 50 gr H_2O 100 gr $MgCl_2 + 6 H_2O$ enthielt, löste ich bei 60° C 50 gr $MgSO_4 + 7 H_2O$ auf.

Die Lösung schied alsdann, auf Zimmertemperatur abkühlen gelassen, nach einigen Stunden leicht verwitternde Krystalle ab. Die von denselben ausgeführte Wassergehaltsbestimmung ergab 42,57 % H_2O. Es entsprechen die Krystalle demnach einem $MgSO_4 + 5 H_2O$.

Durch Zusatz von $MgCl_2$ zu $MgSO_4$ Lösungen tritt bei Zimmertemperatur eine leichte Entwässerung ein.

---

b) Krystallisation im Thermostaten.

Temperaturintervall = 50—20° C.

1) In einer $MgCl_2$ Lösung, enthaltend 50 gr $MgCl_2 + 6 H_2O$ in 50 gr H_2O wurden 50 gr $MgSO_4 + 7 H_2O$ gelöst (bei Temperatur 60° C).

Die alsdann bei 40° C in dem Thermostaten tagsüber stehen gelassene Lösung schied während dieser Zeit Krystalle ab, die nadelförmig ausgebildet und etwas getrübt waren.

Bei der Wasserbestimmung ergaben dieselben einen Wassergehalt von 43,83 % H_2O. Sie entsprechen demnach einem $MgSO_4 + 5 H_2O$.

Die Mutterlauge brachte ich in den sich abkühlenden Thermostaten. Von 40—30° C bildeten sich trübe nadelförmige Krystalle.

Dieselben ergaben bei der Wasserbestimmung einen Wassergehalt von 43,66 % H_2O. Sie entsprechen demnach ebenfalls einem $MgSO_4 + 5 H_2O$.

Die restierende Mutterlauge, in den Thermostaten zurückgestellt, ergab bei der weiteren Abkühlung derselben auf 20° C wiederum trübe, nadelförmig ausgebildete Krystalle.

Eine von denselben ausgeführte Wasserbestimmung ergab einen Wasserverlust von 43,69 % H_2O. Die Krystalle entsprechen somit gleichfalls einem $MgSO_4 + 5 H_2O$.

in 100 gr H_2O, wurde mit 37 gr $MgSO_4 + 7 H_2O$ auf dem Wasserbade versetzt.

Die Lösung liess ich alsdann zur Krystallisation auf dem sich innerhalb 10 Stunden von 95° C langsam auf 50° C abkühlenden Wasserbade stehen. Hierbei schieden sich Krystalle ab, die getrübt waren und nadelförmiges Aussehen hatten.

Dieselben verloren bei der Wasserbestimmung 42,8 % H_2O und entsprechen demnach dem $MgSO_4 + 5 H_2O$.

Zu der Mutterlauge setzte ich eine Lösung von 37 gr $MgSO_4 + 7 H_2O$ in 50 gr H_2O und liess dieselbe alsdann unter den gleichen Verhältnissen auskrystallisieren. Es bildeten sich wiederum trübe, nadelförmige Krystalle.

Der Gehalt an Krystallwasser beträgt nach der Wasserbestimmung 44,25 % H_2O. Demnach entsprechen die Krystalle gleichfalls dem $MgSO_4 + 5 H_2O$.

Das unter denselben Verhältnissen zur Krystallisation gebrachte Filtrat schied ein weisses Pulver ab. Es enthält nach der qualitativen Analyse noch Beimengungen von $MgCl_2$. Bei der Wasserbestimmung verlor dasselbe 39,5 % H_2O. Es würde somit einem $MgSO_4 + 4 H_2O$ entsprechen; doch ist dadurch die Existenz eines $MgSO_4 + 4 H_2O$ nicht bewiesen, da einmal die Pulverform kein Kennzeichen für die Einheitlichkeit gewährt und ein Gehalt von $MgCl_2$ nachgewiesen ist. Ausserdem ist nach mehreren Controllversuchen dasselbe nicht mehr erhalten worden.

2. Zu einer aus 183 gr $MgCl_2 + 6 H_2O$ in 100 gr H_2O bereiteten Lösung brachte ich 74 gr $MgSO_4 + 7 H_2O$ bei einer Temperatur von 95° C.

Alsdann stellte ich die Lösung zur Krystallabscheidung in das angeheizte Wasserbad, welches durch schwaches Erwärmen auf 95—75° C gehalten wurde.

Im Verlaufe von ca. 12 Stunden bildete sich ein weisses krystallinisches Pulver. Dasselbe verlor bei der Wasserbestimmung 44,6 % H_2O. Es entspricht somit einem $MgSO_4 + 5 H_2O$.

Es hat sich aus diesen Versuchen ergeben, dass sowohl ein geringer wie hoher Zusatz von $MgCl_2 + 6 H_2O$ bei geringer wie hoher Temperatur auf $MgSO_4 + 7 H_2O$ nur schwach entwässernd

wirkt, da es mir nicht gelang, weiter wie bis $5\,H_2O$ (in einem zweifelhaften Falle bis $4\,H_2O$) zu gelangen.

Nun haben Precht und Wittjen in ihrer Arbeit „Ueber das Vorkommen und die Bildung des Kieserits“ *) angegeben, dass es ihnen gelungen sei, durch Eintragen einer gesättigten $Mg\,SO_4$ Lösung in siedende conz. $Mg\,Cl_2$ Lösung den Kieserit zu erhalten. Sie trennen alsdann den Kieserit durch Klären von der anhängenden $Mg\,Cl_2$ Lösung, pressen die anhängende Lauge ab, waschen durch Alkohol anhängendes $Mg\,Cl_2$ ab und trocknen alsdann bei 80^0 C. Der Wassergehalt beträgt alsdann 14,50 %.

Vermutlich aber ist durch den Alkoholzusatz und das Trocknen bei 80^0 C schon Wasser weggegangen, da ja reines $Mg\,SO_4 + 7\,H_2O$ bei 100^0 C auch schon 5 Mol. H_2O verliert, und auf diese Weise zu erklären, dass ich bei meinen Versuchen eine Entwässerung bis zu Kieserit nicht erhielt.

---

3. $Mg\,SO_4$ Lösung und $Mg\,(NO_3)_2$ Lösung.

a) Krystallisation bei Zimmertemperatur = 20^0 C.

Unter schwachem Erwärmen löste ich 50 gr $Mg\,SO_4 + 7\,H_2O$ in ca. 50 gr H_2O und fügte zu dieser Lösung 50 gr $Mg\,(NO_3)_2 + 6\,H_2O$.

Die Lösung liess ich auf Zimmertemperatur abkühlen und in dieser Zeit schieden sich aus derselben trübe nadelförmige Krystalle ab.

Eine Wasserbestimmung der Krystalle ergab einen Wassergehalt von 45,91 % H_2O und es entsprechen somit dieselben einem $Mg\,SO_4 + 6\,H_2O$.

---

b) Krystallisationen im Thermostaten bei $60-30^0$ C.

Eine auf gleiche Weise bereitete Lösung wurde etwas eingedampft.

Alsdann brachte ich dieselbe in den sich von $60—30^0$ C abkühlenden Thermostaten. Während dieser Zeit bildeten sich Krystalle, die nadelförmig aussahen und etwas getrübt waren.

*) B. der deutschen chem. Gesellschaft 14. 2131.

Die Wassergehaltsbestimmung ergab 45,8 % H_2O. Demnach entsprachen auch diese Krystalle einem $MgSO_4 + 6\,H_2O$.

Es ist nach diesen Versuchen das $Mg(NO_3)_2$ eine auf Magnesiumsulfat schwächer entwässernd wirkende Substanz als $MgCl_2$.

---

4. **$MgSO_4$ Lösung und Carnallit in Na Cl Lösung.**

In einer Carnallitlösung, die aus 100 gr Carnallit in 300 gr Na Cl Lösung (67 gr Na Cl : 233 gr H_2O) bestand, löste ich unter Erwärmen 100 gr $MgSO_4 + 7\,H_2O$ auf.

Die Lösung blieb alsdann auf dem sich abkühlenden Wasserbade zur Krystallisation stehen. Hierbei schieden sich während 1 bis 2 Tagen Na Cl Krystalle ab. Dieselben filtrirte ich ab. Alsdann liess ich die zurückgebliebene Mutterlauge nochmals auf dem sich abkühlenden Wasserbade auskrystallisieren.

Ich erhielt hierbei im Verlaufe von 15 Stunden Krystalle, die K, Mg, SO_4" nach der Analyse ergaben und würfelförmig ausgebildet waren.

Die von denselben ausgeführte Wasserbestimmung ergab einen Wassergehalt von 26,37 % H_2O. Dieselben entsprechen demnach einem $Mg\,K_2(SO_4)_2 + 6\,H_2O$.

Es hatte somit in der Wärme Umsetzung stattgefunden im Sinne der Gleichung:

$$2\,MgSO_4 + 2\,KCl = MgCl_2 + K_2\,Mg(SO_4)_2.$$

Natriumsulfat.

Es krystallisiert dasselbe als Glaubersalz = $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$, dessen Wassergehalt in Prozenten ausgedrückt = 55,91 % beträgt. Fernerhin krystallisiert es als wasserfreies Salz.

Natriumsulfatlösung für sich im Thermostaten bei 60° C krystallisieren lassen.

Eine gesättigte Lösung von $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$ brachte ich bei 60° C in Thermostaten zur Krystallisation.

Im Verlaufe einiger Stunden schieden sich klare körnige Krystalle ab.

Nach der Wasserbestimmung entsprechen sie den wasserfreien $Na_2 SO_4$.

Nach Nernst*) schmilzt $Na_2 SO_4 + 10 H_2O$ bei 33° C in seinem Krystallwasser unter Abscheidung von $Na_2 SO_4 + 1 H_2O$.

Nach obigem Versuche, sowie bei Zusatz von Na Cl resp. $Na NO_3$ zu $Na_2 SO_4$ Lösungen erhielt ich stets, bei Temperaturen über 33° C, das wasserfreie Salz.

Cupfersulfat.

Dasselbe krystallisiert mit 5 Molekülen H_2O; in Prozenten ausgedrückt 36,15 % H_2O.

1) $Cu SO_4$ Lösung und $Cu Cl_2$ Lösung.

In einer $Cu Cl_2$ Lösung, enthaltend 80 gr $Cu Cl_2 + 2 H_2O$ in wenig Wasser, wurden bei 80° C 100 gr $Cu SO_4 + 5 H_2O$ gelöst.

Ich brachte darauf diese Lösung in dem sich von 60 auf 50° C abkühlenden Thermostaten zur Krystallisation.

Es bildete sich im Verlauf einiger Stunden ein Gemisch von grünen, an der Luft allmählich blau werdenden Krystallen, deren qualitative Analyse Cu, Cl', SO_4'' ergab und von blauen Krystallen, die nach der qualitativen Untersuchung Cu, SO_4'' enthielten.

Die von den blauen Krystallen ausgeführte Wasserbestimmung ergab einen Wassergehalt von 36,82 % H_2O.

Die Krystalle entsprechen demnach der gewöhnlichen Form $Cu SO_4 + 5 H_2O$.

2. $Cu SO_4$ Lösung und $Cu (NO_3)_2$ Lösung.

In einer $Cu (NO_3)_2$ Lösung, die 180 gr $Cu (NO_3)_2 + 6 H_2O$ in möglichst wenig Wasser enthielt, löste ich bei 80° C 100 $Cu SO_4 + 5 H_2O$.

*) Nernst, theoret. Chemie. S. 502.

Diese Lösung schied bei längerem Stehen in dem auf 60° C gehaltenen Thermostaten kleinere blaue Krystalle ab.

Eine Wasserbestimmung derselben ergab einen Wassergehalt von 36,42 % H_2O.

Demnach entsprechen die Krystalle ebenfalls den gewöhnlichen $Cu SO_4 + 5 H_2O$.

Nach diesen Versuchen ist das Hydrat $Cu SO_4 + 5 H_2O$ sehr beständig und wird sowohl durch $Cu Cl_2$ als auch $Cu(NO_3)_2$, selbst bei hoher Temperatur, nicht entwässert.

Mangansulfat.

Hydrate desselben:	Wassergehalt in Prozenten:
$Mn SO_4 + 7 H_2O$	45,5 %
$Mn SO_4 + 6 H_2O$	41,7 %
$Mn SO_4 + 5 H_2O$	37,35 %
$Mn SO_4 + 4 H_2O$	32,30 %
$Mn SO_4 + 3 H_2O$	26,35 %
$Mn SO_4 + 1 H_2O$	10,60 %

1. Mangansulfatlösung und Natriumchloridlösung.

Eine Na Cl Lösung, die 50 gr Na Cl in wenig H_2O enthielt, wurde unter schwachem Erwärmen mit 125 gr $Mn SO_4 + 4 H_2O$ versetzt.

Ich liess alsdann die Lösung langsam auf Zimmertemperatur abkühlen. Hierbei schieden sich rote, leicht verwitternde Krystalle aus, die nach der qualitativen Analyse Mn, SO_4'' in der Hauptsache und Na, Cl' in Spuren enthielten. Die Krystalle waren durch die Beimengungen so verunreinigt, dass keine auf einfache Formel stimmende Analysenresultate erzielt wurden.

Das Filtrat versetzte ich mit 15 gr Mangansulfat und liess die Lösung alsdann während 15 Stunden in freier Luft (Temperatur 0° C) krystallisieren.

Hierbei schieden sich weisse Krystalle aus, die leicht verwittern und nach der qualitativen Analyse Na, SO_4'' in der Hauptsache und Mn, Cl' als Beimengung enthalten.

Ich krystallisierte von den Krystallen die eine Hälfte um und erhielt weisse klare Krystalle, deren qualitative Analyse Na, SO_4'' und äussere Form den Glaubersalzkrystallen entsprach.

Daraus ist anzunehmen, dass bei Na Cl Zusatz zu Mn SO_4'' Lösung sich Umsetzung bildet im Sinne der Gleichung:

$$Mn\,SO_4 + 2\,Na\,Cl = Na_2\,SO_4 + Mn\,Cl_2.$$

2. $Mn\,SO_4$ Lösung und $Mn\,Cl_2$ Lösung.

a) Krystallisation in freier Luft. (T. = unter 0° C.)

1. In einer $Mn\,Cl_2$ Lösung, enthaltend 50 gr $Mn\,Cl_2 + 4\,H_2O$ in wenig H_2O, löste ich unter mässigem Erwärmen 100 gr $Mn\,SO_4 + 4\,H_2O$ auf.

Ich brachte diese Lösung in freier Luft zur Krystallabscheidung. Im Verlaufe von 8—10 Tagen bildeten sich Krystalle.

Dieselben verloren bei der Wasserbestimmung 41,8 % H_2O und entsprechen demnach einem $Mn\,SO_4 + 6\,H_2O$.

Die etwas eingedampfte Mutterlauge schied unter gleichen Bedingungen in ca. 20 Stunden ebenfalls Krystalle ab.

Die von diesen ausgeführte Wasserbestimmung ergab einen Gehalt von 37,55 % H_2O. Somit entsprachen diese Krystalle einem $Mn\,SO_4 + 5\,H_2O$.

2. In einer $Mn\,Cl_2$ Lösung, welche 50 gr $Mn\,Cl_2 + 4\,H_2O$ auf wenig Wasser enthielt, wurde unter schwachem Erwärmen 150 gr $Mn\,SO_4 + 4\,H_2O$ gelöst.

Die unter bei 1) angegebenen Bedingungen im Verlaufe von 8—10 Tagen zur Abscheidung gebrachten Krystalle ergaben bei der Wasserbestimmung einen Gehalt von 44,4 % H_2O.

Dieselben entsprechen demnach $Mn\,SO_4 + 7\,H_2O$.

Die etwas eingedampfte Mutterlauge bildete unter obigen Bedingungen im Verlaufe von ca. 20 Stunden Krystalle.

Nach einer Wasserbestimmung ergaben dieselben einen Wassergehalt von 39,1 % H_2O und entsprechen somit dem $Mn\,SO_4 + 5\,H_2O$.

3. Zu einer $Mn\,Cl_2$ Lösung, die 50 gr $Mn\,Cl_2 + 4\,H_2O$ in wenig H_2O enthielt, brachte ich unter schwachem Erwärmen 200 gr $Mn\,SO_4 + 4\,H_2O$.

Die in freier Luft im Verlaufe von 8—10 Tagen zur Abscheidung gelangten Krystalle verloren bei der Wasserbestimmung 44,85 % H_2O. Dieselben entsprechen demnach ebenfalls einem $Mn\,SO_4 + 7\,H_2O$.

Die Mutterlauge dampfte ich etwas ein und brachte sie alsdann unter den gleichen Verhältnissen zur Krystallabscheidung. Im Verlaufe von ca. 20 Stunden bildeten sich wiederum Krystalle.

Eine von diesen ausgeführte Wassergehaltsbestimmung ergab 39,1 % H_2O. Somit sind auch diese Krystalle als $Mn\,SO_4 + 5\,H_2O$ zu betrachten.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass trotz des Zusatzes von $Mn\,Cl_2$ bei Temperaturen unter 0^0 C ein $Mn\,SO_4 + 7\,H_2O$ resp. $6\,H_2O$ gebildet wird. Bei etwas höherer Temperatur dagegen scheidet sich ein $Mn\,SO_4 + 5\,H_2O$ aus.

In Betreff der Beständigkeit des $Mn\,SO_4 + 7\,H_2O$ resp. $Mn\,SO_4 + 6\,H_2O$ sei bemerkt, dass sich dasselbe ebenso wie $Mn\,SO_4 + 5\,H_2O$, dem es in seinem krystallographischen Aeussern sehr ähnlich, selbst bei Zimmertemperaturen im Sommer (ungefähr 20^0 C) ohne zu verwittern in einem lose verstopften Glasgefässe sehr gut hält.

---

b) Krystallisation bei Zimmertemperatur $= 20^0$ C.

In einer $Mn\,Cl_2$ Lösung, enthaltend 25 gr $Mn\,Cl_2 + 4\,H_2O$ in wenig H_2O, löste ich unter schwachem Erwärmen 50 gr $Mn\,SO_4 + 4\,H_2O$ auf.

Die Lösung wurde alsdann 1 bis 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen und schied während dieser Zeit Krystalle ab. Bei der Wassergehaltsbestimmung verloren dieselben 33,43 % H_2O und entsprechen somit einem $Mn\,SO_4 + 4\,H_2O$.

Die etwas eingedampfte Mutterlauge schied, bei Zimmertemperatur stehen gelassen, im Verlaufe von ca. 20 Stunden wiederum Krystalle ab.

Eine von dieser ausgeführte Wasserbestimmung ergab einen Wassergehalt von 39,35 % H_2O. Demnach entsprechen diese Krystalle dem $Mn\,SO_4 + 5\,H_2O$.

Nach diesen Versuchen wirkt das $MnCl_2$ auch bei Zimmertemperatur nicht entwässernd, da die erhaltenen Salze $MnSO_4 + 4H_2O$ resp. $MnSO_4 + 5H_2O$ den gewöhnlich im Handel vorkommenden Mangansulfaten entsprechen.

---

c) Krystallisationen im Thermostaten.

Temperatur = 60—40° C.

1. Zu einer aus 25 gr $MnCl_2 + 4H_2O$ in wenig H_2O bestehenden $MnCl_2$ Lösung brachte ich bei 80° C 50 gr $MnSO_4 + 4H_2O$.

Diese Lösung stellte ich alsdann in den sich von 60° C auf 40° C abkühlenden Thermostaten. Im Verlaufe dieser Zeit schieden sich rosafarbene, klare längliche Krystalle ab.

Bei der Wassergehaltsbestimmung ergaben dieselben einen Wassergehalt von 27,35 % H_2O. Dieselben sind demnach als ein $MnSO_4 + 3H_2O$ zu betrachten.

---

2. In einer $MnCl_2$ Lösung, die aus 25 gr $MnCl_2 + 4H_2O$ in wenig H_2O bestand, löste ich bei 80° C 50 gr $MnSO_4 + 4H_2O$ auf.

Alsdann liess ich diese Lösung in dem Thermostaten bei einer Temperatur von 60° C krystallisieren.

In einem Zeitraume von ungefähr 10 Stunden bildeten sich rote Krystallkrusten, die nach der qualitativen Analyse $MnCl_2$ als Beimengung enthielten und bei der Wasserbestimmung einen Gehalt von 12,95 % H_2O ergaben. Dieselben entsprechen demnach einem $MnSO_4 + 1H_2O$.

Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dass bei Zusatz von $MnCl_2$ zu einer $MnSO_4$ Lösung, sowie bei Aussetzen der Lösung einer Temperatur von 40—60° C ein $MnSO_4 + 3H_2O$ resp. bei Temperaturen von 60° C ein $MnSO_4 + 1H_2O$ sich bilden kann.

---

3. **$MnSO_4$ Lösung und $Mn(NO_3)_2$ Lösung.**

a) Zimmertemperatur = 20° C.

1. In einer $Mn(NO_3)_2$ Lösung, enthaltend 65 gr $Mn(NO_3)_2 + 6H_2O$ in wenig H_2O, wurden 100 gr $MnSO_4 + 4H_2O$ aufgelöst, unter mässigem Erwärmen.

Die bei Zimmertemperatur abkühlen gelassene Lösung schied im Verlaufe von einigen Stunden Krystalle aus.

Dieselben ergaben bei der Wasserbestimmung einen Wassergehalt von 37,2 % H_2O und entsprechen danach dem $MnSO_4 + 5\,H_2O$.

Das etwas eingedampfte Filtrat bildete während 1—2 Tagen, bei Zimmertemperatur stehen gelassen, ebenfalls Krystalle.

Die von diesen ausgeführte Wasserbestimmung ergab 32,05 % H_2O und sind die Krystalle demnach als $MnSO_4 + 4\,H_2O$ zu betrachten.

Es zeigt sich hier, ähnlich wie bei dem $MnCl_2$ Zusatz, dass bei Zimmertemperatur ein Zusatz von $Mn(NO_3)_2$ zu Mangansulfatlösungen keine Entwässerung hervorruft, sondern das gewöhnliche Salz $MnSO_4 + 4\,H_2O$ resp. $MnSO_4 + 5\,H_2O$ auskrystallisiert.

---

b) Krystallisationen im Thermostaten bei 60° C.

100 gr $MnSO_4 + 4\,H_2O$ löste ich in möglichst wenig Wasser auf und brachte alsdann zu dieser Lösung bei 80° C 65 gr $Mn(NO_3)_2 + 6\,H_2O$.

Diese Lösung stellte ich alsdann in den Thermostaten bei einer Temperatur von 60° C. Nach Verlauf von ca. 10 Stunden schied sich aus derselben ein rötlichgelbes Pulver ab, dessen Wassergehalt nach der Wasserbestimmung 11,76 % H_2O beträgt. Es ist somit ein $MnSO_4 + 1\,H_2O$.

Ausserdem bildeten sich noch rötliche länglich geformte Krystalle, die bei der Wasserbestimmung einen Wassergehalt von 37,95 % H_2O ergaben.

Diese Krystalle entsprechen demnach einem $MnSO_4 + 5\,H_2O$.

Hiernach ist die entwässernde Wirkung des $Mn(NO_3)_2$ geringer wie die des $MnCl_2$. Das bei den Versuchen mit $MnCl_2$ auskrystallisierte $MnSO_4 + 1\,H_2O$ bildet sich bei den obigen Versuchen als rötlichgelbes Pulver neben Krystallen von $MnSO_4 + 5\,H_2O$.

Nickelsulfat.

Hydrate desselben:	Wassergehalt in Prozenten:
$NiSO_4 + 7\,H_2O$	44,84 %
$NiSO_4 + 5\,H_2O$	36,70 %

1. $NiSO_4$ Lösung und $NiCl_2$ Lösung.

a) Krystallisationen bei Zimmertemperatur. T. = 20° C.

In einer $NiCl_2$ Lösung, die 48 gr $NiCl_2 + 6\,H_2O$ in wenig H_2O enthielt, löste ich unter mässigem Erwärmen 56 gr $NiSO_4 + 7\,H_2O$ auf.

Die bei Zimmertemperatur stehen gelassene Lösung schied nach einigen Stunden Krystalle ab.

Eine von diesen ausgeführte Wasserbestimmung ergab einen Gehalt von 35 % H_2O. Die Krystalle entsprechen demnach dem $NiSO_4 + 5\,H_2O$.

Die etwas eingedampfte Mutterlauge liess ich etwa 10 Stunden bei Zimmertemperatur zur Krystallabscheidung stehen.

Es bildeten sich während dieser Zeit wiederum grosse grüne, säulenförmig ausgebildete Krystalle.

Der Wassergehalt derselben beträgt nach der Wasserbestimmung 35,28 %. Somit sind diese Krystalle ebenfalls als $NiSO_4 + 5\,H_2O$ anzunehmen.

b) Krystallisationen im Thermostaten. Temperaturen = 65—55° C.

56 gr $NiSO_4 + 7\,H_2O$ wurden in etwas H_2O gelöst und dann bei 80° C 48 gr $NiCl_2 + 6\,H_2O$ zugefügt.

Alsdann brachte ich diese Lösung in den sich von 65° C auf 55° C abkühlenden Thermostaten. In dieser Zeit bildeten sich körnige grüne Krystalle.

Dieselben enthielten $NiCl_2$ in Spuren und verloren bei der Wasserbestimmung 36,07 % H_2O. Sie sind demnach als $NiSO_4 + 5\,H_2O$ zu betrachten.

Das etwas eingedampfte Filtrat bildet unter gleichen Verhältnissen ebenfalls körnig ausgebildete grüne Krystalle.

Dieselben verloren bei der Wasserbestimmung 35,96 % H_2O und entsprechen somit ebenfalls dem $NiSO_4 + 5\,H_2O$.

Es wird nach diesen Versuchen Nickelsulfatlösung durch Zusatz von $NiCl_2$ sowohl bei Zimmertemperatur als auch höherer Temperatur entwässert, in dem sich als Endprodukt ein $NiSO_4 + 5\,H_2O$ bildet, welches zumeist aus grossen säulenförmigen Krystallen, die sich durch grosse Beständigkeit auszeichnen, besteht.

---

2. $NiSO_4$ Lösung und $Ni(NO_3)_2$ Lösung.

a) Bei Zimmertemperatur = 20° C.

In einer $Ni(NO_3)_2$ Lösung, die aus 62 gr $Ni(NO_3)_2 + 6\,H_2O$ in wenig H_2O bestand, brachte ich unter mässigem Erwärmen 56 gr $NiSO_4 + 7\,H_2O$.

Diese Lösung blieb ca. 10 Stunden bei Zimmertemperatur stehen.

Es bildeten sich grüne säulenförmig ausgebildete Krystalle, die bei der Wasserbestimmung einen Wassergehalt von 35,05 % H_2O ergaben. Die Krystalle sind demnach als $NiSO_4 + 5\,H_2O$ zu betrachten.

Die etwas eingedampfte Mutterlauge brachte ich unter obigen Verhältnissen zur Krystallisation und erhielt auch hier nach einigen Stunden grosse, säulenförmig ausgebildete Krystalle.

Eine von denselben ausgeführte Wasserbestimmung ergab einen Wassergehalt von 37 % H_2O. Sie entsprechen demnach ebenfalls dem $NiSO_4 + 5\,H_2O$.

Das etwas eingedampfte Filtrat ergab unter gleichen Verhältnissen nach einiger Zeit grüne, säulenförmig ausgebildete Krystalle.

Bei der Wasserbestimmung erhielt ich einen Wassergehalt von 38,24 % H_2O. Die Krystalle entsprechen daher einem $NiSO_4 + 5\,H_2O$.

Den Rest der Mutterlauge dampfte ich nochmals ein und erhielt unter obigen Bedingungen nach einigen Stunden grüne, säulenförmige Krystalle.

Dieselben verloren bei der Wasserbestimmung 37,16 % H_2O und sind daher ebenfalls als $NiSO_4 + 5\,H_2O$ anzunehmen.

---

b) Krystallisation im Thermostaten.

Temperatur = 60° C.

56 gr $NiSO_4 + 7\,H_2O$ wurden in möglichst wenig H_2O gelöst und alsdann bei 80° C 62 gr $Ni(NO_3)_2 + 6\,H_2O$ zugefügt.

Diese Lösung stellte ich alsdann bei 60° C in den Thermostaten.

Nach einigen Stunden bildeten sich grüne, kleinkrystallinisch ausgebildete Krystalle.

Bei einer von denselben ausgeführten Wasserbestimmung erhielt ich einen Wassergehalt von 35,1 % H_2O. Dieselben entsprechen daher einem $NiSO_4 + 5\,H_2O$.

Nachdem ich die Mutterlauge etwas eingedampft, brachte ich dieselbe unter den gleichen Verhältnissen zur Krystallabscheidung.

Ich erhielt wiederum nach einigen Stunden kleinkrystallinisch ausgebildete Krystalle von grüner Farbe.

Die von denselben ausgeführte Wasserbestimmung ergab 34,86 % H_2O. Die Krystalle sind daher ebenfalls als $NiSO_4 + 5\,H_2O$ zu betrachten.

Die restierende Mutterlauge dampfte ich nochmals etwas ein und liess sie dann unter den gleichen Verhältnissen krystallisieren.

Auch hierbei erhielt ich im Verlauf von einigen Stunden grüne, kleinkrystallinisch ausgebildete Krystalle.

Bei der Wassergehaltsbestimmung verloren dieselben 36,25 %. Es liegt somit hier ebenfalls ein $NiSO_4 + 5\,H_2O$ vor.

Das Endergebniss ist hiernach das gleiche wie bei Zusatz von $NiCl_2$ zu einer $NiSO_4$ Lösung, indem sich auch hierbei, sowohl bei Zimmertemperatur, als auch bei höherer Temperatur, das sehr gut krystallisierende $NiSO_4 + 5\,H_2O$ bildet. Auch auf diese Weise gewonnen ist das betreffende Salz sehr beständig.

Cobaltsulfat.

Hydrate desselben:	Wassergehalt in Prozenten:
$CoSO_4 + 7\,H_2O$	44,84 %
$CoSO_4 + 6\,H_2O$	41,06 %
$CoSO_4 + 5\,H_2O$	36,70 %

1. Cobaltsulfatlösung für sich im Thermostaten bei Temperatur 60° C krystallisieren lassen.

Eine bei 80° C gesättigte Cobaltsulfatlösung brachte ich bei 60° C in den Thermostaten.

Nach einigen Stunden schieden sich aus derselben rote, leicht verwitternde Krystalle ab.

Bei einer Wasserbestimmung ergaben dieselben einen Gehalt von 40,03 % H_2O und entsprechen demnach einem $CoSO_4 + 6\ H_2O$.

2. Cobaltsulfatlösung und Cobaltchloridlösung.

a) Bei Zimmertemperatur = 20° C.

In einer $CoCl_2$ Lösung, die 48 gr $CoCl_2 + 6\ H_2O$ in wenig H_2O enthielt, löste ich bei schwachem Erwärmen 56 gr $CoSO_4 + 7\ H_2O$ auf.

Die bei Zimmertemperatur zur Krystallabscheidung gebrachte Lösung bildete nach einigen Stunden rote, länglich geformte Krystalle.

Dieselben ergaben bei der Wasserbestimmung einen Wassergehalt von 36,3 % H_2O und entsprechen somit einem $CoSO_4 + 5\ H_2O$.

Die etwas eingedampfte Mutterlauge schied unter gleichen Verhältnissen ebenfalls nach einigen Stunden dunkelrote, säulenförmige Krystalle ab.

Dieselben enthielten noch $CoCl_2$ in Spuren und verloren bei der Wasserbestimmung 37,8 %. Sie sind demnach gleichfalls als $CoSO_4 + 5\ H_2O$ zu betrachten.

b) Krystallisation im Thermostaten. T. = 60° C.

Einer Lösung von 48 gr $CoCl_2 + 6\ H_2O$ in wenig H_2O wurden bei 80° C 56 gr $CoSO_4 + 7\ H_2O$ zugefügt.

Dieselben brachte ich alsdann bei 60° C in dem Thermostaten zur Krystallabscheidung.

Es bildeten sich nach ca. 10 Stunden dunkelrote Krystalle.

Dieselben enthielten $CoCl_2$ als Beimengung und ergaben nach der Wasserbestimmung einen Wassergehalt von 40,44 % H_2O. Da die Krystalle durch $CoCl_2$ Beimengungen etwas feucht waren, so

ist dieser Wassergehalt doch als ein dem $CoSO_4 + 5\,H_2O$ entsprechender anzusehen.

Es ist demnach durch Zusatz von $CoCl_2$ zu $CoSO_4$ Lösungen eine Entwässerung erreicht worden und dabei ein Sulfat $CoSO_4 + 5\,H_2O$ auskrystallisiert.

Dasselbe ist in seinem krystallographischen Aeussern dem $CoSO_4 + 6\,H_2O$ ähnlich, aber viel beständiger wie dieses.

---

3. Cobaltsulfatlösung und Cobaltnitratlösung.

a) Bei Zimmertemperatur ca. 20° C.

In einer $Co(NO_3)_2$ Lösung, die 58 gr $Co(NO_3)_2 + 6\,H_2O$ in wenig Wasser enthielt, löste ich unter schwachem Erwärmen 56 gr $CoSO_4 + 7\,H_2O$.

Die auf Zimmertemperatur langsam abkühlen gelassene Lösung schied nach einigen Stunden hellrote, tafelig ausgebildete Krystalle ab.

Die Wasserbestimmung derselben ergab einen Gehalt von 41,43 % H_2O. Demnach entsprechen dieselben einem $CoSO_4 + 6\,H_2O$.

Das etwas eingedampfte Filtrat schied unter denselben Verhältnissen ebenfalls rote, tafelige Krystalle ab.

Dieselben verloren bei der Wassergehaltsbestimmung 43,01 % H_2O und entsprechen also gleichfalls einem $CoSO_4 + 6\,H_2O$.

Die etwas eingedampfte Mutterlauge liess ich ca. 10 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Es bildeten sich während dieser Zeit dunkelrote, in ihrem krystallographischen Aeussern den $CuSO_4 + 5\,H_2O$ ähnliche Krystalle.

Bei einer Wassergehaltsbestimmung erhielt ich 37,1 % H_2O als Gehalt, und es entsprechen demnach diese Krystalle dem $CoSO_4 + 5\,H_2O$.

Die Mutterlauge dampfte ich alsdann nochmals etwas ein und liess sie unter den gleichen Verhältnissen krystallisieren.

Nach ca. 10 Stunden schieden sich hellrote, tafelig resp. säulenförmig ausgebildete Krystalle ab.

Der Wassergehalt betrug nach einer ausgeführten Wasserbestimmung 41,7 % H_2O. Hiernach sind die Krystalle als $CoSO_4 + 6\,H_2O$ zu betrachten.

Die restierende Mutterlauge wurde eingedampft und alsdann auf Zimmertemperatur langsam abkühlen gelassen.

Nach ca. 10 Stunden bildeten sich dunkelrote Krystalle (säulenförmig ausgebildet).

Bei der Wassergehaltsbestimmung verloren dieselben 42% H_2O und sind daher gleichfalls als $Co\,SO_4 + 6\,H_2O$ anzusehen.

Es zeigt sich hiernach bei Zusatz von $Co\,(NO_3)_2$ zu $Co\,SO_4$ Lösungen eine schwache Entwässerung. Man erhält ein $Co\,SO_4 + 6\,H_2O$. Zwischendurch erhielt ich ein $Co\,SO_4 + 5\,H_2O$, welches ein anderes krystallographisches Aeussere als das, durch Zusatz von $Co\,Cl_2$ zu Cobaltsulfatlösungen erhaltene, $Co\,SO_4 + 5\,H_2O$ hatte. Dasselbe trat aber in mehreren auf gleiche Weise ausgeführten Controllversuchen nicht mehr auf.

---

b) Krystallisationen im Thermostaten.

Temperatur = 60—30° C.

1. In einer $Co\,(NO_3)_2$ Lösung, enthaltend 58 gr $Co\,(NO_3)_2 + 6\,H_2O$ in wenig H_2O, löste ich unter schwachem Erwärmen 56 gr $Co\,SO_4 + 7\,H_2O$ auf.

Diese Lösung brachte ich alsdann in dem sich von 60 auf 30° C abkühlenden Thermostaten zur Krystallabscheidung.

Es bildeten sich dunkelrote, säulenförmig ausgebildete Krystalle.

Bei einer Wasserbestimmung ergaben dieselben einen Wassergehalt von 41,05 % H_2O. Dieselben entsprechen somit einem $Co\,SO_4 + 6\,H_2O$.

Nachdem die Mutterlauge etwas eingedampft worden, brachte ich dieselbe bei 60° C in den Thermostaten.

Bei dieser Temperatur schieden sich im Verlaufe von ca. 10 Stunden dunkelrote, säulenförmig gebildete Krystalle ab.

Eine Wasserbestimmung derselben ergab einen Wassergehalt von 38,7 % H_2O.

Die Krystalle sind daher als $Co\,SO_4 + 5\,H_2O$ anzunehmen. In ihrem Krystallhabitus gleichen sie den durch $Co\,Cl_2$ Zusatz erhaltenen $Co\,SO_4 + 5\,H_2O$ Krystallen.

---

2. Einer $Co\,(NO_3)_2$ Lösung, enthaltend 58 gr $Co\,(NO_3)_2 + 6\,H_2O$ in wenig H_2O, fügte ich bei 80° C 56 gr $Co\,SO_4 + 7\,H_2O$ zu.

Nach Einlegen eines Krystalles von $CoSO_4 + 5$ aqua (dem $CuSO_4 + 5\,H_2O$ ähnlich!) liess ich die Lösung in dem sich von 60° auf 30° C abkühlenden Thermostaten stehen.

Es schieden sich im Verlaufe dieser Zeit Krystalle aus, die von dunkelroter Farbe und säulenförmig ausgebildet waren.

Bei der Wasserbestimmung ergaben sie einen Gehalt von 41,12 % H_2O und entsprechen demnach dem $CoSO_4 + 6\,H_2O$.

In die etwas eingedampfte Mutterlauge wurde gleichfalls ein $CoSO_4 + 5\,H_2O$ Krystall eingelegt und alsdann die Lösung bei 60° C in dem Thermostaten zur Krystallabscheidung gebracht.

Die sich bei dieser Temperatur im Verlaufe von 10 Stunden abgeschiedenen Krystalle waren von dunkelroter Farbe und säulenförmig ausgebildet.

Bei der Wasserbestimmung verloren sie 39,26 % und entsprechen demnach einem $CoSO_4 + 5\,H_2O$. Die Krystallausbildung ist dem mit $CoCl_2$ Zusatz erhaltenen $CoSO_4 + 5\,H_2O$ ähnlich.

---

3. 56 gr $CoSO_4 + 7\,H_2O$ wurden in möglichst wenig H_2O gelöst und alsdann bei 80° C darin 116 gr $Co(NO_3)_2 + 6\,H_2O$ aufgelöst.

Die Lösung brachte ich alsdann bei 50° C im Thermostaten zur Krystallabscheidung.

Im Verlaufe von ca. 10 Stunden bildeten sich dunkelrote, säulenförmig ausgebildete Krystalle. Dieselben ergaben bei der Wassergehaltsbestimmung 37,56 % H_2O und entsprechen demnach einem $CoSO_4 + 5\,H_2O$. Die Krystallausbildung sieht auch bei diesen Krystallen dem durch $CoCl_2$ Zusatz erhaltenen $CoSO_4 + 5\,H_2O$ ähnlich.

Die unter gleichen Verhältnissen zur Abscheidung gebrachte Mutterlauge bildete, in ihrem Aeussern den eben erhaltenen Krystallen ähnliche, dunkelrote Krystalle.

Bei der Wasserbestimmung ergaben diese einen Wassergehalt von 37,9 % H_2O. Dieselben sind daher gleichfalls als $CoSO_4 + 5\,H_2O$ zu betrachten. Der Krystallhabitus ist auch hier dem mit $CoCl_2$ Zusatz erhaltenen $CoSO_4 + 5\,H_2O$ entsprechend.

Es ergiebt sich hieraus, dass die entwässernde Wirkung des $Co(NO_3)_2$ eine geringere, als die des $CoCl_2$ ist.

Der obige Zusatz von $Co(NO_3)_2$ zu einer $CoSO_4$ Lösung bewirkt bei einem Temperaturintervall von 60—30° C die Bildung eines $CoSO_4 + 6H_2O$; dagegen entsteht bei Temperatur 60° C ein $CoSO_4 + 5H_2O$. Ebenso erhielt ich $CoSO_4 + 5H_2O$, indem ich eine grössere Menge $Co(NO_3)_2$ nahm und die Lösung bei 50° C krystallisieren liess.

In seinem krystallographischen Aeussern entspricht dieses Salz dem durch $CoCl_2$ Zusatz erhaltenen $CoSO_4 + 5H_2O$.

Bei obigen Versuchen hatte ich 2 Modifikationen von $CoSO_4 + 5H_2O$ erhalten, von denen die eine, die durch ihr dem $CuSO_4 + 5H_2O$ ähnliches krystallographisches Aussehen Interesse bot, nur einmal auftrat.

Da ich sie in mehreren auf gleiche Weise ausgeführten Versuchen nicht wieder erhalten konnte, versuchte ich, ob nicht durch Einbringen von $CuSO_4 + 5H_2O$ in Cobaltsulfatlösungen eine Anregung zur Bildung dieses Salzes gegeben werden könnte. Doch erhielt ich statt dessen die schon von Retgers in seiner „Lehre vom Isomorphismus" *) beschriebenen blauen triklinen kupferreichen Sulfate $Cu(Co)SO_4 + 5H_2O$ und die kobaltreichen rötlichen monoklinen, durch starken Pleochroismus ausgezeichneten $Co(Cu)SO_4 + 7H_2O$.

Aus den Mutterlaugen krystallisierten diese beiden Salze neben einander aus, sodass auch hierdurch wiederum bewiesen wird, dass nicht die ganze Mischungsreihe zwischen $CuSO_4 + 5H_2O$ und $CoSO_4 + 7H_2O$ sich bilden kann, sondern eine Lücke vorhanden ist.

Bei dieser Gelegenheit brachte ich auch $NiSO_4$ Lösungen mit $CuSO_4$ Lösungen zusammen. Ich erhielt ein grünes $Ni(Cu)SO_4 + 6H_2O$, sowie ein blaues $Cu(Ni)SO_4 + 5H_2O$.

Auch hier krystallisierten aus den Mutterlaugen beide Salze neben einander aus. Es wird hierdurch wiederum bewiesen, dass nicht die ganze Mischungsreihe von $NiSO_4 + 7H_2O$ und $CuSO_4 + 5H_2O$ sich bilden kann, sondern eine Lücke vorhanden ist.

Vergleiche darüber auch Retgers**); die von diesem ver-

*) Z. phys. Chemie 15. 566.
**) Z. phys. Chemie 16. 576.

mutete dritte Modification (mit mittlerem Cupfergehalt) wurde nicht erhalten.

Ferner wurden $NiSO_4$ Lösungen und $CoSO_4$ Lösungen zusammengebracht.

Es bildeten sich hierbei bräunlichrote Krystalle von $Co(Ni)SO_4 + 6H_2O$, sowie bräunlichgrüne Krystalle von $Ni(Co)SO_4 + 6H_2O$.

Beim Auskrystallisierenlassen der Mutterlauge erhielt ich wiederum beide Modifikationen neben einander. Hierdurch wird die von Retgers*) aufgestellte Vermutung bezüglich Auftretens einer Lücke bestätigt.

Ferner brachte ich $MnSO_4$ und $CoSO_4$ Lösungen zusammen und erhielt dabei ein dunkelrotes Salz von $Co(Mn)SO_4 + 7H_2O$, sowie ein hellrotes Salz von $Mn(Co)SO_4 + 7H_2O$.

Genaue analytische Untersuchungen dieser Krystalle wurden, weil ausserhalb des Rahmens dieser Arbeit liegend, nicht vorgenommen.

Auf Grund der Thatsache, dass die Atomgewichte von Co und Mn nicht weit auseinanderliegen (58,5 resp. 55) konnte der Krystallwassergehalt aus der Wasserbestimmung mit annähernder Genauigkeit berechnet werden. Es ergab sich in beiden Arten von Krystallen ein solcher von 7 Mol. H_2O.

Cadmiumsulfat.

Hydrate desselben:	Wassergehalt in Prozenten:
$3\,CdSO_4 + 8H_2O$.	18,75 %
$CdSO_4 + 2H_2O$.	14,75 %
$CdSO_4 + 1H_2O$.	8,— %

---

1. $CdSO_4$ Lösung mit $CdCl_2$ Lösung.

50 gr $CdSO_4 + 8/3\,H_2O$ löste ich in wenig H_2O und brachte 15 gr $CdCl_2 + 2H_2O$ unter mässigem Erwärmen dazu.

*) Z. phys. Chemie. 15. 562.

Die Lösung liess ich langsam auf Zimmertemperatur 20° C abkühlen.

Es bildeten sich nach einigen Stunden klare Krystalle. Bei der Wasserbestimmung ergaben dieselben einen Gehalt von 18,79 % H_2O und entsprechen demnach einem $CdSO_4 + 8/3\ H_2O$.

Es ist somit keine Entwässerung durch $CdCl_2$ Zusatz eingetreten.

---

2. $CdSO_4$ Lösung mit $Cd(NO_3)_2$ Lösung.

a) Bei Zimmertemperatur T. = 20° C.

50 gr $CdSO_4 + 8/3\ H_2O$ wurden in wenig H_2O gelöst und mit 20 gr $Cd(NO_3)_2 + 4\ H_2O$ unter mässigem Erwärmen versetzt.

Die Lösung blieb alsdann bei Zimmertemperatur einige Stunden stehen. Es bildeten sich ebenfalls klare Krystalle. Bei der Wasserbestimmung verloren dieselben 18,84 % H_2O und entsprechen demnach dem $CdSO_4 + 8/3\ H_2O$.

---

b) Krystallisation auf dem Wasserbade. T. = 60° C.

50 gr $CdSO_4 + 8/3\ H_2O$ in wenig H_2O gelöst versetzte ich bei 60° C mit 20 gr $Cd(NO_3)_2 + 4\ H_2O$.

Die Lösung liess ich alsdann auf dem auf 60° C gehaltenen Wasserbade verdunsten. Es schied sich hierbei ein weisses Krystallpulver ab. Bei der Wassergehaltsbestimmung ergab sich ein Gehalt von 18,05 % H_2O und entspricht somit dieses Pulver gleichfalls einem $CdSO_4 + 8/3\ H_2O$.

Durch diese Versuche ist erwiesen, dass Zusatz von $Cd(NO_3)_2$ Lösung zu $CdSO_4$ Lösung sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei höherer Temperatur keine entwässernde Wirkung ausübt.

---

3. $CdSO_4$ Lösung für sich krystallisieren lassen.

a) Im Thermostaten T. = 55—45° C.

Eine konzentrierte Lösung von $CdSO_4 + 8/3\ H_2O$ in H_2O wurde ungefähr 10 Stunden im Thermostaten bei Temperatur 55—45° C stehen gelassen.

Es schieden sich während dieser Zeit klare Krystalle ab. Eine Wasserbestimmung ergab einen Gehalt von 18,81 %. Dieselben entsprechen demnach einem $CdSO_4 + 8/3\ H_2O$.

b) Im Wasserbade. Temp. = 80° C.

Eine heiss gesättigte $CdSO_4$ Lösung wurde in dem Wasserbade krystallisieren lassen.

Es bildete sich im Verlaufe von ca. 10 Stunden ein krystallinisches Pulver. Die Wasserbestimmung desselben ergab einen Wassergehalt von 14,86 % H_2O. Dasselbe entspricht somit einem $CdSO_4 + 2\ H_2O$.

c) Temperatur = 120° C.

Eine heiss gesättigte Lösung von $CdSO_4 + 8/3\ H_2O$ erhitzte ich auf dem Babou'schen Bleche auf ca. 120° C und filtrierte das sich dabei abscheidende Krystallpulver heiss ab.

Nach einer Wasserbestimmung hatte dieses Pulver einen Gehalt von 8,67 % H_2O und entspricht somit einem $CdSO_4 + 1\ H_2O$.

Es zeigt sich hieraus, dass eine $CdSO_4$ Lösung bei 40—60° C noch mit normalem Wassergehalte auskrystallisiert, dass dagegen bei Temperaturen von ca. 80° C ein Hydrat mit 2 H_2O und bei Temperaturen von ca. 120° C ein Hydrat mit 1 H_2O gebildet wird.

Es wurde dabei die interessante Wahrnehmung gemacht, dass entgegen den bisherigen Angaben die Löslichkeit des $CdSO_4 + 8/3\ H_2O$ bei Temperaturen oberhalb 75° C abnimmt, was ich mir mit der Bildung dieser Hydrate erkläre.

Ich war gerade im Begriffe, durch systematische Löslichkeitsbestimmungen die Daten zu gewinnen, um die Beziehungen zwischen Temperatur und Löslichkeit des $CdSO_4$ durch eine Kurve auszudrücken, als von Mylius und Funk*) eine Arbeit erschien, die diese Aufgabe schon gelöst hatte.

Wie schon in der Einleitung bemerkt, ist bei diesen Versuchen keine sehr starke Entwässerung der Sulfate erreicht worden.

*) B. 30. 824.

Eine kurze Uebersicht über die erhaltenen Resultate möge in nachstehender Tabelle gegeben werden.

Zinksulfat + 7 H_2O

mit $ZnCl_2$ entwässert, ergab ein $ZnSO_4 + 6\,H_2O$, sowie ein $ZnSO_4 + 5\,H_2O$;

mit $Zn(NO_3)_2$ entwässert, bildete sich ein $ZnSO_4 + 4\,H_2O$, sowie ein $ZnSO_4 + 2\,H_2O$.

Magnesiumsulfat + 7 H_2O.

Bei Entwässerung mit NaCl wurde ein $MgSO_4 + 6$ aqua, sowie ein $MgSO_4 + 5\,H_2O$ erhalten.

Mit $MgCl_2$ entwässert, ergab dasselbe ein $MgSO_4 + 5$ aqua, sowie in einem zweifelhaften Falle ein $MgSO_4 + 4\,H_2O$.

Mit $Mg(NO_3)_2$ Zusatz erhielt ich dagegen nur $MgSO_4 + 6\,H_2O$.

Natriumsulfat + 10 H_2O

krystallisierte sowohl aus seiner reinen Lösung, als aus einer mit NaCl und $NaNO_3$ versetzten Lösung oberhalb 33° C als wasserfreies Na_2SO_4 aus.

Cupfersulfat + 5 H_2O

wurde durch Zusatz von $CuCl_2$ oder $Cu(NO_3)_2$ selbst bei hoher Temperatur nicht entwässert.

Mangansulfat + 4 H_2O.

Aus einer mit $MnCl_2$ versetzten Lösung erhielt ich die Hydrate mit 7 H_2O, 6 H_2O, 5 H_2O, 4 H_2O, 3 H_2O und 1 H_2O.

Dagegen wurde aus mit $Mn(NO_3)_2$ versetzten Lösungen nur das Hydrat + 5 H_2O resp. 4 H_2O, sowie das + 1 H_2O erhalten.

Nickelsulfat + 7 H_2O.

Sowohl aus einer mit $NiCl_2$ als auch aus einer mit $Ni(NO_3)_2$ versetzten Lösung schied sich ein $NiSO_4 + 5\,H_2O$ ab.

Cobaltsulfat + 7 H_2O.

Aus einer rein wässrigen Lösung bildete sich ein $CoSO_4 + 6\,H_2O$.

Aus mit $CoCl_2$ versetzter Lösung schied sich ein $CoSO_4 + 5H_2O$ aus.

Aus einer mit $CoNO_3$ versetzten Lösung dagegen ein $CoSO_4 + 6H_2O$ und ein $CoSO_4 + 5H_2O$.

Cadmiumsulfat $+ 8/3 H_2O$.

Aus einer rein wässrigen Lösung schieden sich ein $CdSO_4 + 2H_2O$, sowie ein $CdSO_4 + 1H_2O$ aus.

Die vorstehende Arbeit wurde im „Physikalisch-chemischen Laboratorium“ der Universität Giessen auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. K. Elbs ausgeführt.

Ich gestatte mir, auch an dieser Stelle, meinem hochverehrten Lehrer für die mannigfache Förderung und das rege Interesse, das er jeder Zeit an meiner Arbeit genommen hat, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Fernerhin sage ich Herrn Professor Dr. Brauns für die freundliche Überweisung der Litteratur, sowie für das geschenkte Interesse meinen verbindlichsten Dank.

Lebenslauf.

Geboren am 10. Mai 1873 zu Frankfurt a. M. als Sohn des Kaufmanns Feodor Bachfeld, evangelischer Confession, besuchte ich von Ostern 1880 bis Ostern 1889 die Wöhlerschule (Oberrealgymnasium) in meiner Vaterstadt.

An diesem Termine trat ich mit der erhaltenen Berechtigung zum einjährig-freiwilligen Dienst aus der Schule aus, um, behufs späterer Übernahme des väterlichen Geschäftes, in der Droguen- und Chemikalien-Engros-Handlung von F. A. Büdingen in Frankfurt a. M. die kaufmännische Lehre zu bestehen.

Nach zweiundeinhalb Jahren trat ich dorten aus und bezog im W. S. 1891/2 die Universität Giessen, um mich daselbst naturwissenschaftlichen Studien zu widmen.